

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

PCT/JP 03/07622

REC'D 04 JUL 2003 16.06.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT

10/518228

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 6月17日

出願番号  
Application Number:

特願2002-176303

[ST.10/C]:

[JP2002-176303]

出願人  
Applicant(s):

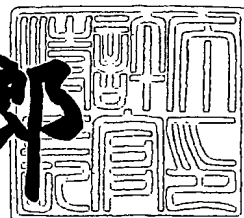
株式会社ユアサコーポレーション

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039184

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P13163

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/04

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ  
アサ コーポレーション内

    【氏名】 奥山 良一

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ  
アサ コーポレーション内

    【氏名】 武光 孝智

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ  
アサ コーポレーション内

    【氏名】 野村 栄一

【特許出願人】

    【識別番号】 000006688

    【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション

    【代表者】 大坪 愛雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 035172

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

## 【書類名】

## 明細書

【発明の名称】 直接メタノール形燃料電池とその運転を監視する運転監視方法  
および運転監視装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有する直接メタノール形燃料電池において、前記単電池セルまたは前記セルスタック中の少なくとも一つの単電池セルは、その負極に対する正極の電位を監視する電位監視部を有し、この電位監視部は、前記電位が所定の負電位以下であることを検出したときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行う機能を備えたことを特徴とする直接メタノール形燃料電池。

【請求項2】 プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有する直接メタノール形燃料電池の運転を監視する直接メタノール形燃料電池の運転監視方法において、単電池セルまたは前記セルスタック中の少なくとも一つの単電池セルの、負極に対する正極の電位を監視し、前記電位が所定の負電位以下であることが検出されたときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行うことを特徴とする直接メタノール形燃料電池の運転監視方法。

【請求項3】 プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有する直接メタノール形燃料電池の運転を監視する直接メタノール形燃料電池の運転監視装置において、前記装置は、単電池セルまたは前記セルスタック

中の少なくとも一つの単電池セルの、負極に対する正極の電位を監視する電位監視部と、この電位監視部によって、前記電位が所定の負電位以下であることが検出されたときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行う制御部とを備えたことを特徴とする直接メタノール形燃料電池の運転監視装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、直接メタノール形燃料電池とその運転を監視する運転監視方法および運転監視装置に関するもので、さらに詳しく言えば、安定した出力特性で運転することができる直接メタノール形燃料電池と、そのような運転をさせるための運転監視方法および運転監視装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題やエネルギー問題への対策が重要になっており、その対策の一つとして燃料電池の開発が活発に行われている。特に、燃料のメタノールを改質またはガス化せずに直接発電に利用する直接メタノール形燃料電池は、構造がシンプルで小型化、軽量化が容易であるという点で、携帯形小型電子機器用電源、コンピュータ用電源をはじめ、種々の可搬形電源や分散形電源としても有望である。

【0003】

直接メタノール形燃料電池は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを接合し、この接合体が、負極に液体燃料を、正極に酸化剤ガスを供給する構成としてのグラフファイト板からなるセパレータで挟持された単電池セルまたはこの単電池セルを複数個積層したセルスタックによって構成されている。前記負極は白金-ルテニウム触媒を担持した炭素粉末を多孔性のカーボンペーパーに塗布することによって作製されており、前記正極は白金を担持した炭素粉末を同様のカーボンペーパーに塗布することによって作製され

ている。このような直接メタノール形燃料電池では、電池の構造と構成部材は燃料として水素を用いる固体高分子形燃料電池とほとんど同じ構成であり、負極も固体高分子形燃料電池と同様に、一酸化炭素による被毒が防止できる白金-ルテニウム系の触媒が用いられている。

## 【0004】

このような直接メタノール形燃料電池は、負極に液体燃料としての、濃度が3%程度のメタノール水溶液を供給し、正極に酸化剤ガスとしての空気を供給すると、負極ではメタノールと水が反応して二酸化炭素が生成するとともに水素イオンと電子を放出し、正極では空気中の酸素が電解質を通過してきた前記水素イオンと電子を取り込んで水を生成し、外部回路に起電力を得ることができる。そして、生成した水は酸素が消費された後の空気とともに正極側から反応生成物として排出され、二酸化炭素と反応に寄与しなかったメタノール水溶液は負極側から反応生成物として排出される。

## 【0005】

また、燃料電池には、発電装置として長期間安定に作動することが求められており、電池の構造と構成部材は運転条件において変質せず、安定に機能することが求められている。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上述した直接メタノール形燃料電池においては、出力電流を過大にした場合や酸化剤ガスとしての空気または液体燃料としてのメタノール水溶液を供給する流速を小さくした場合に、負極側からの反応生成物が黒く変色し、この変色した反応生成物が流出した後で電池特性が低下するという問題があった。

## 【0007】

このような問題は、固体高分子形燃料電池と直接メタノール形燃料電池とでは、負極に、一酸化炭素による被毒が防止できる白金-ルテニウム系の触媒を用いているにもかかわらず、固体高分子形燃料電池では生じていないことから、直接メタノール形燃料電池の実用化の妨げになっていた。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記した問題に鑑み、固体高分子形燃料電池では、燃料として水素を用い、負極の反応生成物は高純度な水であるのに対し、直接メタノール形燃料電池では、燃料としてメタノール水溶液を液体のまま循環させ、負極の反応生成物は微量の蟻酸を含んだ、反応に寄与しなかったメタノール水溶液であることに着目してなされたものである。すなわち、その請求項 1 記載の発明は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有する直接メタノール形燃料電池において、前記単電池セルまたは前記セルスタック中の少なくとも一つの単電池セルは、その負極に対する正極の電位を監視する電位監視部を有し、この電位監視部は、前記電位が所定の負電位以下であることを検出したときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行う機能を備えたことを特徴とし、請求項 2 記載の発明は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有する直接メタノール形燃料電池の運転を監視する直接メタノール形燃料電池の運転監視方法において、単電池セルまたは前記セルスタック中の少なくとも一つの単電池セルの、負極に対する正極の電位を監視し、前記電位が所定の負電位以下であることが検出されたときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行うことを特徴とし、請求項 3 記載の発明は、プロトン導電性を有する高分子電解質からなる電解質を介して負極と正極とを対設し、前記負極に液体燃料を、前記正極に酸化剤ガスを供給する構成を設けた単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有する直接メタノール形燃料電池の運転を監視する直接メタノール形燃料電池の運転監視装置において、前記装置は、単電池セルまたは前記セルスタック中の少なくとも一つの単電池セルの、負極に対する正極の電位を監視する

電位監視部と、この電位監視部によって、前記電位が所定の負電位以下であることが検出されたときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行う制御部とを備えたことを特徴とする。

## 【 0 0 0 9 】

上記した直接メタノール形燃料電池は、単電池セルまたはセルスタック中の少なくとも一つの単電池セルに設けた、その負極に対する正極の電位を監視する電位監視部により、前記電位が所定の負電位以下であることを検出したときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行う機能を備えているから、長期間、安定して運転することができ、上記した直接メタノール形燃料電池の運転監視方法および直接メタノール形燃料電池の運転監視装置は、直接メタノール形燃料電池を、長期間、安定して運転するのに寄与することができる。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を、その実施の形態に基づいて説明する。なお、本発明に至った経緯は以下の評価試験に基づいている。

## 【 0 0 1 1 】

## (評価試験1)

評価試験に供した単電池セルは、電解質にプロトン導電性を有する高分子電解質膜としてのナフィオン（登録商標）117を、負極に白金-ルテニウム触媒を担持した炭素粉末（田中貴金属株式会社製）を多孔性のカーボンペーパーに塗布したものを、正極に白金触媒を担持した炭素粉末（田中貴金属株式会社製）をカーボンペーパーに塗布したものをを用い、これらをホットプレス法によって接合することによって膜-電極接合体（MEA）とし、この膜-電極接合体（MEA）をグラファイト製のセパレータで挟持することによって作製したもので、その有効電極面積は $36\text{ cm}^2$ であった。この単電池セルを $90^\circ\text{C}$ に加熱し、液体燃料としての濃度が3%のメタノール水溶液を流速10ミリリットル/分で供給し、

酸化剤ガスとしての空気を流速2リットル/分で供給し、出力電流を12Aとしておいて、空気の流速を2リットル/分にしてメタノール水溶液の流速を10ミリリットル/分から減少させ、メタノール水溶液の流速を10ミリリットル/分にして空気の流速を2リットル/分から減少させると、メタノール水溶液の流速が2ミリリットル/分以下または空気の流速が0.6リットル/分以下になると、負極の反応生成物が黒く変色し、電池特性の低下が認められた。この反応生成物を分析したところ、通常の反応生成物中にはほとんど含有されていないルテニウムが多く含有されていることがわかり、これによって反応生成物が黒く変色していることがわかった。このことから、メタノール水溶液または空気の供給に不足が生じていると思える場合に、このような現象が生じることがわかった。

## 【0012】

## (評価試験2)

評価試験1で用いたものと同じ単電池セルを、90℃に加熱し、液体燃料としての濃度が3%のメタノール水溶液を流速2ミリリットル/分で供給し、酸化剤ガスとしての空気を流速0.6リットル/分で供給し、出力電流を0Aから増加させていくと、それが12A以上になると、負極の反応生成物が黒く変色し、電池特性の低下が認められた。この反応生成物を分析したところ、通常の反応生成物中にはほとんど含有されていないルテニウムが多く含有されていることがわかり、これによって反応生成物が黒く変色していることがわかった。このことから、出力電流を増加させると、このような現象が生じることがわかった。

## 【0013】

上記した評価試験1、2において、反応生成物が黒く変色した時の単電池セルの、負極に対する正極の電位を調査したところ、いずれも転極が生じて0.5～0.6Vの逆電位が生じていることがわかったので、引き続いて以下の評価試験3を行った。

## 【0014】

## (評価試験3)

評価試験1で用いたものと同じ単電池セルを、90℃に加熱し、液体燃料としての濃度が3%のメタノール水溶液を流速2ミリリットル/分で供給し、酸化剤



ガスとしての空気を流速 0.6 リットル/分で供給しておき、負極に対する正極の電位が  $-200\text{ mV}$ 、 $-400\text{ mV}$ 、 $-600\text{ mV}$ 、 $-800\text{ mV}$  である逆電圧を 30 分間ずつ連続して印加し、その負極側の反応生成物に変色するかどうかと反応生成物中にルテニウムが含有されているかどうかを調査分析し、結果を表 1 に示す。

【0015】

【表 1】

負極に対する正極の電位 (mV)	反応生成物の変色	反応生成物中のルテニウム
-200	変色なし	検出されず
-400	変色なし	検出されず
-600	黒く変色	検出された
-800	黒く変色	検出された

【0016】

表 1 から、逆電圧が  $-200\text{ mV}$ 、 $-400\text{ mV}$  であれば、負極側の反応生成物の変色も反応生成物中のルテニウムの含有も認められなかったのに対し、逆電圧が  $-600\text{ mV}$ 、 $-800\text{ mV}$  であれば、負極側の反応生成物の変色も反応生成物中のルテニウムの含有も認められることがわかった。

【0017】

(評価試験 4)

評価試験 1 で用いたものと同じ単電池セルを、 $90^{\circ}\text{C}$  に加熱し、液体燃料としての濃度が 3 % のメタノール水溶液を流速 8 ミリリットル/分で供給し、酸化剤ガスとしての空気を流速 3 リットル/分で供給しておき、負極に対する正極の電位が  $-400\text{ mV}$  の逆電圧を印加した後とそれが  $-600\text{ mV}$  の逆電圧を印加した後で電池特性がどのように変化するかを、出力電流と出力電圧との関係を調査することによって分析し、結果を図 1 に示す。

【0018】

図 1 から、 $-400\text{ mV}$  の逆電圧を印加した後は、負極側の反応生成物の変色も反応生成物中のルテニウムの含有も認められなかっただけでなく、電池特性の変化も認められなかったのに対し、 $-600\text{ mV}$  の逆電圧を印加した後は、負極

側の反応生成物の変色も反応生成物中のルテニウムの含有も認められただけでなく、電池特性の顕著な低下が認められることがわかった。

## 【 0 0 1 9 】

すなわち、直接メタノール形燃料電池では、メタノール水溶液や空気の供給不足またはメタノール水溶液や空気の供給量に対して出力電流が過大になると、単電池セルに転極が生じて、負極に対する正極の電位が逆転し、その電位が  $-600\text{ mV}$  になると、負極側から排出される蟻酸を含んだメタノールが弱酸性に保持されているため、それが電解液として機能し、その結果、負極の触媒の成分であるルテニウムが電気化学的に溶解する。そして、一旦、このようにルテニウムが電気化学的に溶出してしまうと、負極の触媒機能が低下し、それによって電池特性の低下が生じることがわかった。このことは、固体高分子形燃料電池では、同じ触媒を負極に用いているが、燃料に水素を用いている点と負極の反応生成物が高純度な水であるという点において直接メタノール形燃料電池と相違し、このような転極を生じて、負極の反応生成物が電解液として機能することはなく、ルテニウムが電気化学的に溶出することもないことを示しており、直接メタノール形燃料電池の特有の問題であるとわかり、以下に述べるように、この問題を解消して本発明に至った。

## 【 0 0 2 0 】

すなわち、上記した評価試験 1 ～ 4 の結果より、本発明に係る直接メタノール形燃料電池は、図 2 に一つの単電池セル 1 からなるものを示したように、その負極に対する正極の電位を監視する電位監視部 2 を設けておき、この電位監視部 2 によって、前記電位が、たとえば  $-400\text{ mV}$  といった所定の負電位を検出したときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行うようにしたことを特徴とする。また、本発明に係る直接メタノール形燃料電池の運転監視方法は、図 3 にそのフロー図を示したように、単電池セルの負極に対する正極の電位を監視し、前記電位が、たとえば  $-400\text{ mV}$  といった所定の負電位を検出したときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少な

くとも一つを行うようにしたことを特徴とする。また、本発明に係る直接メタノール形燃料電池の運転監視装置 10 は、図 4 に示したように、単電池セルの、負極に対する正極の電位を監視する電位監視部 2 と、この電位監視部 2 によって、前記電位が、たとえば  $-400\text{ mV}$  といった所定の負電位を検出したときに、液体燃料コントローラーによって液体燃料の供給量を増加するか、酸化剤ガスコントローラーによって酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報表示部によって警報を送出するか、電池運転コントローラーによって電池の出力電流の低減または電池の運転の停止をするか、の少なくとも一つを行う制御部 3 とを設けたものである。これにより、負極の触媒中のルテニウムの電気化学的な溶出が防止でき、直接メタノール形燃料電池を、長期間、安定して運転するのに寄与することができる。なお、図 2 ～ 図 4 は、一つの単電池セルからなるものであるが、複数個の単電池セルからなるセルスタック中の少なくとも一つの単電池セルであってもよい。

#### 【0021】

上記した実施の形態では、単電池セルまたはセルスタック中の、少なくとも一つの単電池セルの、負極に対する正極の電位を監視するようにしたが、セルスタックを構成する複数個の単電池セルを、たとえば 2 ～ 6 セルごとの複数のブロックに分け、各ブロックについて、負極に対する正極の電位を監視し、そのブロックの電位から、特定のセルに逆電圧が発生していることを検出するようにしてもよい。この場合、各ブロック中の単電池セルは、その数が少ないほど精度は向上するものの、電位監視部の数が多くなるため、2 ～ 6 セルごとの複数のブロック、好ましくは、3 ～ 5 セルごとの複数のブロックにすることが望ましい。

#### 【0022】

また、本発明の直接メタノール形燃料電池では、電位監視部を設けているが、これに代えて、単電池セル、セルスタックの少なくとも一つの単電池セルまたは複数個の単電池セルからなるブロックに、転極による逆電圧が印加されないように、例えばダイオード等の電子回路を設けておいてもよい。

#### 【0023】

#### 【発明の効果】

以上の結果から、本発明は、携帯形小型電子機器用電源、コンピュータ用電源をはじめ、種々の可搬型電源や分散型電源として有望な直接メタノール形燃料電池を、長期間、安定して運転させるのに寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

単電池セルに $-400\text{ mV}$ の逆電圧を印加した後と $-600\text{ mV}$ の逆電圧を印加した後で電池特性がどのように変化するかを、出力電流と出力電圧との関係で示した図である。

【図 2】

本発明の直接メタノール形燃料電池の構成を示す図である。

【図 3】

本発明の直接メタノール形燃料電池の運転監視方法を示す図である。

【図 4】

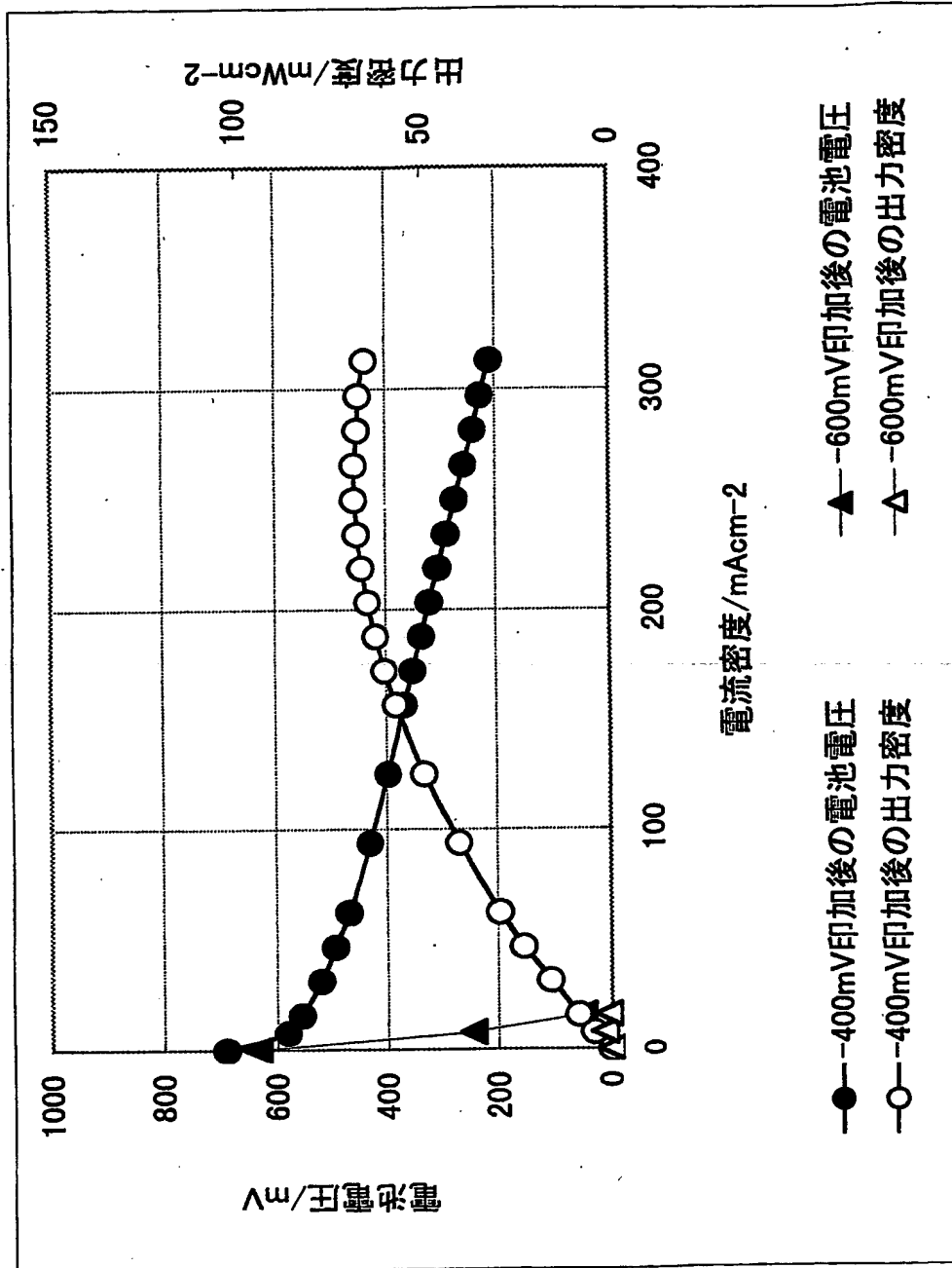
本発明の直接メタノール形燃料電池の運転監視装置を示す図である。

【符号の説明】

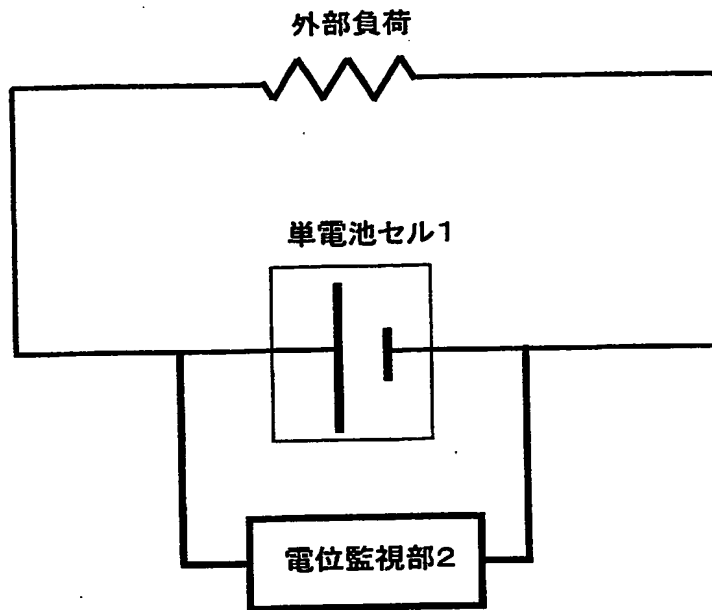
- 1 単電池セル
- 2 電位監視部
- 3 制御部

【書類名】 図面

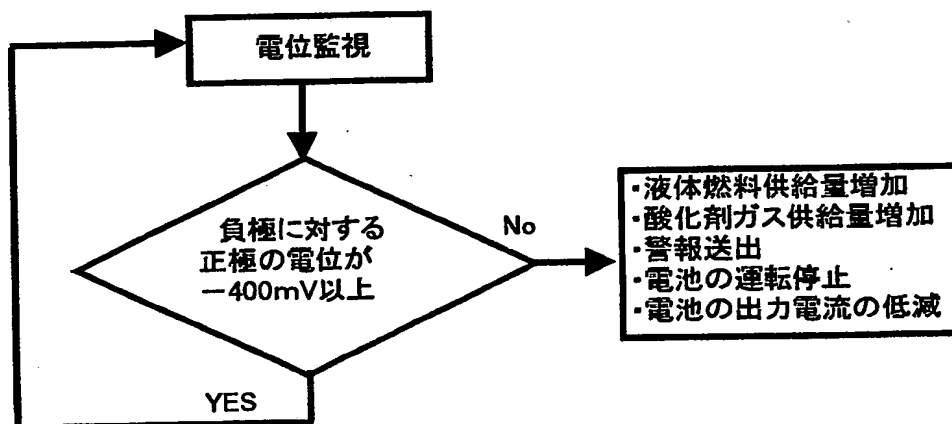
【図 1】



【図2】

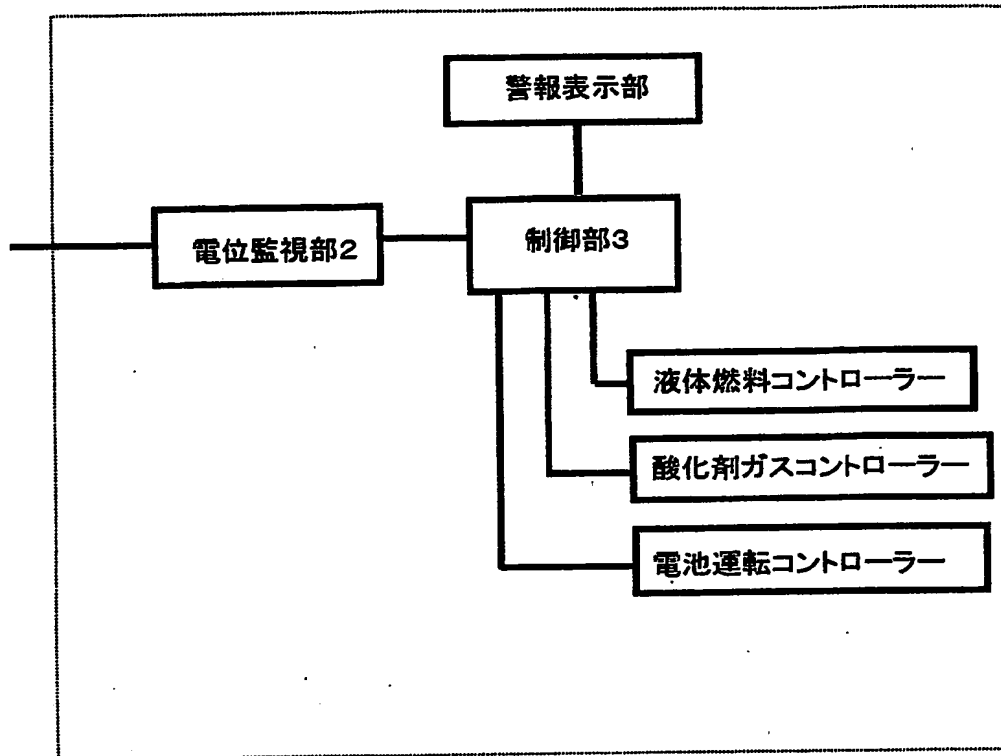


【図3】



【図4】

運転監視装置10



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期間、安定して運転することができる直接メタノール形燃料電池および直接メタノール形燃料電池を長期間、安定して運転するのに寄与できる運転監視方法と運転監視装置を得る。

【解決手段】 単電池セルまたはこの単電池セルが複数個積層されたセルスタックを有し、前記単電池セルまたは前記セルスタック中の少なくとも一つの単電池セルに、その負極に対する正極の電位を監視する電位監視部を備え、この電位監視部によって、前記電位が所定の負電位以下であることを検出したときに、液体燃料または酸化剤ガスの供給量を増加するか、警報を送出するか、電池の出力電流を低減するか、電池の運転を停止するか、の少なくとも一つを行う。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-176303
受付番号	50200879435
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月17日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006688]

1. 変更年月日	1999年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号
氏 名	株式会社ユアサコーポレーション